

Isotopenanreicherung bei Ca, Pb und Cd durch Ionenwanderung in geschmolzenen Jodiden

Von J. ROMANOS * und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforschg. 19 a, 1000—1005 [1964]; eingegangen am 15. April 1964)

Es wurden kationische Masseneffekte $\mu_+ = \Delta b_+ m_+ / b_{+-} - \Delta m_+$ der elektrischen Beweglichkeiten b_{+-} in reinen geschmolzenen Salzen bestimmt:

$$\begin{aligned}\text{CaJ}_2 \quad (880^\circ\text{C}) : \quad \mu_+ &= -0,0745 \pm 0,003, \\ \text{PbJ}_2 \quad (600^\circ\text{C}) : \quad \mu_+ &= -0,0731 \pm 0,005, \\ \text{CdJ}_2 \quad (580^\circ\text{C}) : \quad \mu_+ &= -0,0764 \pm 0,003.\end{aligned}$$

Alle drei Salze bilden im festen Zustand Schichtengitter und zeigen in qualitativer (jedoch nicht quantitativer) Bestätigung einer früher aufgestellten Regel über den Zusammenhang von Masseneffekt und Gittertyp verhältnismäßig große Masseneffekte.

In geschmolzenen Halogeniden sind die Beweglichkeitsunterschiede isotoper Ionen erfahrungsgemäß um so größer, je schwerer die Gegenionen sind; insbesondere nimmt der kationische Isotopieeffekt beim Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid zu. Aus neueren Beobachtungen¹ ist weiter zu folgern, daß dieser Anstieg dann besonders steil sein sollte, wenn das leichtere Salz im festen Zustand ein Koordinationsgitter bildet, das schwerere dagegen ein Schichtengitter, wie es z. B. bei den Salzpaaren $\text{CaBr}_2 - \text{CaJ}_2$ und $\text{PbBr}_2 - \text{PbJ}_2$ der Fall ist. Um das Zutreffen dieser Erwartung zu prüfen, wurden in der vorliegenden Arbeit die kationischen Masseneffekte von CaJ_2 und PbJ_2 gemessen und mit den bereits bekannten Masseneffekten von CaBr_2 ¹ und PbBr_2 ² verglichen. Außerdem wurde der kationische Masseneffekt von CdJ_2 gemessen und mit dem bekannten Wert von CdCl_2 ³ verglichen. Bei letzterem Salzpaar war kein besonders großer Anstieg zu erwarten, weil beide Salze Schichtengitter bilden. Ein besonderer Anlaß für die Untersuchung der Calcium-Salze war durch das praktische Interesse an der Anreicherung der schweren Calciumisotope für biologische und medizinische Zwecke gegeben.

Meßprinzip

Die kationischen Masseneffekte wurden an den Ketten

Kohlekathode + Jod/ CaJ_2 /Kohleanode + Jod
(880 °C)

* Dissertation, Mainz 1964.

¹ A. NEUBERT u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 16 a, 685 [1961].

² A. LUNDÉN u. G. BLOMQUIST, Z. Naturforschg. 15 a, 950 [1960].

Bleikathode/ PbJ_2 /Kohleanode + Jod

(600 °C)

Cadmiumkathode/ CdJ_2 /Kohleanode + Jod

(580 °C)

durch Messung der anodenseitigen Anreicherung der schweren Metall-Isotope bestimmt. Kathoden- und Anodenraum waren durch ein mindestens 17 cm langes Diaphragma voneinander getrennt, und die Elektrolysedauer (einige Tage) wurde kurz genug gewählt, um eine Rückmischung von anodenseitig angereichertem mit kathodenseitig abgereichertem Material noch nicht stattfinden zu lassen. Das an schweren Isotopen angereicherte Salz wird nach der Elektrolyse in Proben zerlegt. Dann gilt⁴ für zwei kationische Isotope 1 und 2:

$$\frac{\Delta b_+}{b_{+-}} = \frac{F z_+}{Q} \sum_i N_j \left(\frac{^2\gamma_j}{^2\gamma_0} - \frac{^1\gamma_j}{^1\gamma_0} \right), \quad (1)$$

wo b_{+-} = Beweglichkeit der Kationen relativ zu den Anionen, $\Delta b_+ = ^1b - ^2b$ = Beweglichkeitsunterschied der kationischen Isotope, F = FARADAYSche Konstante, z_+ = Wertigkeit der Kationen, Q = Transportierte Ladungsmenge, N_j = Zahl der Mole Salz in Probe j , $^1\gamma_j$ und $^2\gamma_j$ = Molenbrüche der Isotope 1 und 2 in Probe j , $^1\gamma_0$ und $^2\gamma_0$ = Molenbrüche der Isotope 1 und 2 im ursprünglichen Gemisch.

Gemessen wurden primär Probengewichte G_j und Isotopenhäufigkeitsverhältnisse $i, k V_j = i\gamma_j/k\gamma_j$ von Isotopen i und k in Proben j . Führt man diese Größen in (1) ein, so ergibt sich

$$\frac{\Delta b_+}{b_{+-}} = \frac{F z_+}{Q M^2 \gamma_0} \sum_j \frac{G_j ({}^2V_j - {}^1V_0)}{\sum_i i, k V_j}, \quad (2)$$

³ A. KLEMM, H. HINTERBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschg. 3 a, 172 [1948].

⁴ A. KLEMM, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946].



wo M = Molekulargewicht des Salzes (M wird bei der Rechnung als für alle Proben gleich angesetzt, obwohl es sich ein wenig ändert), ${}^{2,1}V_0$ = Häufigkeitsverhältnis der Isotope 1 und 2 im ursprünglichen Gemisch. Unter Verwendung von (2) wurden die Masseneffekte

$$\mu_+ = \frac{\Delta b_+}{b_{+-}} / \frac{\Delta m_+}{m_+} \quad (3)$$

($2 m_+ = m_1 + m_2$, $\Delta m_+ = m_1 - m_2$) berechnet.

Apparaturen

Die verwendeten Apparaturen sind in Abb. 1 und Abb. 2 gezeigt. Der innere Durchmesser der Trennrohre (Wandstärke 0,4–0,7 mm) betrug für CaJ_2 3,5 mm, für PbJ_2 und CdJ_2 4 mm. Die Trennrohre waren mit Korundsplittern (Al_2O_3 der Korngröße 0,1 mm und der Dichte $3,9 \text{ g/cm}^3$ bei 1000°C) als Diaphragma gefüllt. Bei PbJ_2 und CdJ_2 mußte das Diaphragma durch eingeschmolzene Filterplatten fixiert werden, um ein Aufschwimmen des Korunds zu verhindern. Bei CaJ_2 (Dichte $3,35 \text{ g/cm}^3$ bei 900°C) war dies nicht nötig. Zur Temperaturmessung war der anodenseitige Schenkel des Trennrohres mit einem Pt/Pt + 10% Rh-Thermoelement umwickelt. Der Meniskenabstand im Anodenraum wurde bei CaJ_2 durch Variation des Argondruckes über dem Seitenschenkel der Elektrolysezelle ge-

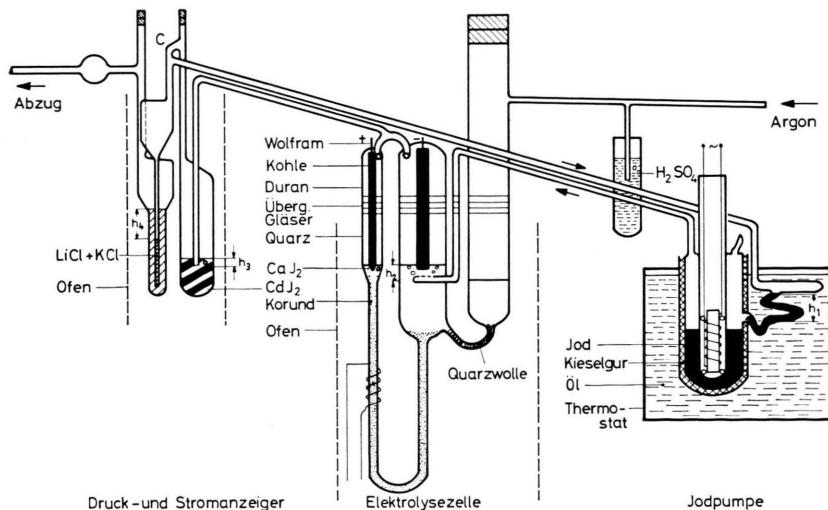
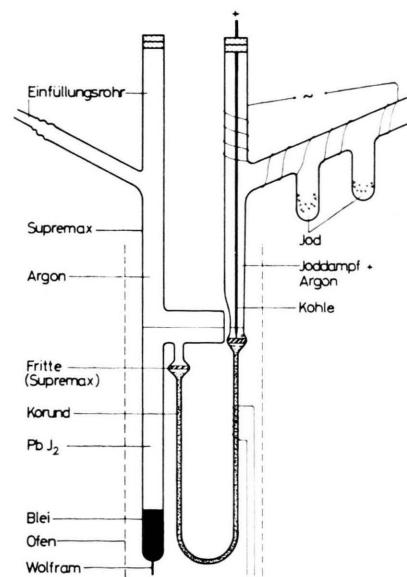


Abb. 1. Apparatur für die Kationenwanderung in geschmolzenem CaJ₂.

⁶ J. PERIE, M. CHEMIA u. M^{me}. M. GIGNOUS, Bull. Soc. Chim. France 1961, S. 1249. — F. MENES, G. DIRIAN u. E. ROTH, Kernenergie 5, 295 [1962].

⁵ A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSON u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **13a**, 1034 [1958].

Abb. 2. Apparatur für die Kationenwanderung in geschmolzenem PbJ_2 (für CdJ_2 analog).



installiert (Abb. 1). Jod schmilzt bei 113,6 °C und siedet bei 183 °C. Die Temperatur wurde im großflächigen Kondensor der Jodpumpe durch das Thermostaten-Silicon-Öl auf etwas über 113,6 °C gehalten und im Verdampfer durch eine Heizspirale so eingestellt, daß der Druckunterschied bei h_1 größer als bei h_2 und h_3 war und der Joddampf mit der gewünschten Geschwindigkeit zirkulierte. Die Höhe h_2 betrug 4–5 mm. Alle Jodleitungen außerhalb der Öfen wurden mit „Pilz“-Heizband auf über 183 °C gehalten. Strom- und Druckanzeiger befanden sich zusammen in einem auf 400–450 °C gehaltenen Glasofen. Das CdJ₂ im Stromanzeiger färbte sich allmählich dunkel, die Jod-Blasen waren aber trotzdem gut zu erkennen. Die Höhe h_4 im mit eutektischem LiCl–KCl-Gemisch gefüllten Druckanzeiger (zugleich Sicherheitsventil) zeigte den Unterschied zwischen Jod- und Atmosphärendruck an. Die Verbindungsleitungen von der Jodpumpe über die Elektrolysezelle zum Anzeigegerät waren schräg ansteigend verlegt, damit sich die anfänglich in der Apparatur vorhandenen leichten Gase (Argon, Luft) durch den im Verdampfer entwickelten schweren Joddampf gut verdrängen ließen. Im obersten Punkt des Jodkreislaufes (bei C in Abb. 1) befand sich die Abzweigung über den Druckanzeiger zum Abzug.

Zu Beginn des Versuches wurde durch kräftige Heizung im Verdampfer so viel Joddampf entwickelt, daß Gasgemisch über C in den Abzug austrat und dabei die Fremdgase allmählich aus der Apparatur herausgespült wurden. Erst wenn der Kondensator durch gravitationsbedingte Gasumwälzung in der Joddampf-Rückleitung genügend frei von Fremdgas geworden war, begann eine ausreichende Konensation und damit die Zirkulation von Jod.

Vorbereitung der Versuche

a) Chemikalien

Um zu wasserfreiem CaJ₂ zu kommen, wurde der Weg über die Calciumammoniumjodide gewählt, wie er schon früher zur Entwässerung von LiJ angewandt worden war⁷. Es existieren 4 stabile Verbindungen der Formel CaJ₂· n NH₃ mit $n=1, 2, 6, 8$ je nach den Druck- und Temperaturverhältnissen⁸.

Ausgegangen wurde von kristallwasserhaltigem Salz CaJ₂·4H₂O (Merck). Dieses wurde in ein senkrecht stehendes, 20 mm weites Reagenzglas aus Supremax mit bis zum Grund geführtem Gaseinleitungsrohr ge-

bracht und bei Zimmertemperatur während 48 Stunden mit trockenem NH₃ behandelt. Während dieser Zeit entwich etwa die Hälfte des Wassergehalts mit dem austströmenden NH₃. Dann wurde das Entwässerungsrohr in einem Ofen innerhalb 10 Stunden langsam bis zum Schmelzpunkt des CaJ₂ unter dauerndem NH₃-Strom erhitzt, wobei das restliche Wasser gegen NH₃ ausgetauscht wurde, bis das CaJ₂ geschmolzen war. Wenn nach Ausschalten der Ofenheizung die Temperatur auf etwa 500 °C gefallen war, wurde der NH₃-Strom abgeschaltet und statt dessen trockenes, durch alkalische Pyrogallol-Lösung von O₂-Resten befreites Argon eingeleitet. Unter Argon-Strom ließ man bis auf Zimmertemperatur abkühlen und wartete dann solange, bis sich im ausströmenden Argon kein NH₃ mehr nachweisen ließ. Das Reagenzglas wurde dann an einer verengten Stelle abgeschmolzen und bis zur Verwendung aufgehoben.

Das Analysenergebnis des wasserfreien CaJ₂ war: Einwaage: 1,2224 g, Jod gefunden: 1,0043 g, Ca gefunden: 0,1709 g. An das gefundene Jod dürften nach der Formel CaJ₂ nur 0,1586 g Ca gebunden sein. Das ergibt einen nicht an Jod gebundenen Ca-Überschuß von 0,0123 g. Man kann annehmen, daß dieses Ca als Oxyd vorliegt, dessen Menge sich dann zu 0,0172 g ergibt. Von der zwischen der Einwaage und der Summe CaJ₂+CaO bestehenden Differenz (0,0423 g) kann angenommen werden, daß es sich um NH₃-Reste handelt. Da diese bestimmt bei der späteren hohen Versuchstemperatur entwichen, wurde die Reinheit des Salzes (1,5% CaO-Gehalt) als genügend angesehen.

Da PbJ₂ und CdJ₂ (Merck, Erg. B. 6) kein Kristallwasser enthalten und nicht hygroskopisch sind, reichte es hier aus, die anhaftende Feuchtigkeit vor Versuchsbeginn durch einstündiges Trocknen im Trockenschrank zu entfernen.

b) Füllung der Apparaturen

Im Falle des CaJ₂ wurde zunächst die ganze Apparatur (sie enthielt noch keine Salze) gründlich mit Argon durchgespült. Dann wurden die beiden Öfen, der Thermostat, das Heizband und später der Heizkörper im Jodsieder eingeschaltet. Nach einiger Zeit hatten die Öfen die Versuchstemperatur erreicht und die Apparatur war mit Joddampf gefüllt. In den Vorratsbehälter wurde nun festes CaJ₂ und in den Stromanzeiger CdJ₂ eingefüllt. In den Druckanzeiger wurde zunächst wenig von dem LiCl–KCl-Gemisch gefüllt, damit (wie oben erwähnt) das Gasgemisch (Argon und Luft) gut entweichen konnte. War der größte Teil davon entfernt, d. h. entwich kein Gas mehr, so wurde weiteres eutektisches Gemisch eingefüllt bis zum Erreichen der gewünschten Höhe.

Nach dem Niederschmelzen des CaJ₂ brauchte es eine beträchtliche Zeit, bis die Schmelze durch das Diaphragma hindurchgedrungen war. Wenn die Schmelze

⁷ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. Chem. 123, 31 [1922]. — W. BILTZ u. W. HANSEN, Z. anorg. Chem. 127, 5 [1923].

⁸ Gmelins Handbuch Anorg. Chem. Ca, Teil B, S. 22 [1956].

schließlich Verbindung zwischen den Elektroden hergestellt hatte, wurde der Elektrolysestrom eingeschaltet.

Für die PbJ_2 - und CdJ_2 -Versuche wurde die Apparatur gründlich mit Argon durchgespült und dann das feste Halogenid unter Argonstrom in den Kathoden-schenkel eingefüllt. Die Schmelze soll etwas über die Hälfte des Reservoirs füllen. Durch den großen Querschnitt des Reservoirs wird erreicht, daß während des Versuchs nicht allzu oft verbrauchtes Salz nachgefüllt werden muß. Wenn die Schmelze durch das Diaphragma hindurch bis zur Anodenspitze vorgedrungen war, wurde der Elektrolysenstrom eingeschaltet.

Versuchsdaten

Die Tabelle 1 enthält Daten der durchgeföhrten Versuche.

Analysen

Nach dem Abkühlen der Apparaturen wurden sie in Proben zerschnitten, deren Inhalt chemisch und massenspektrometrisch bestimmt wurde.

a) Chemische Analysen

Beim CaJ_2 wurde nach Abtrennung des Glases und des Diaphragmas durch Lösen des CaJ_2 in Wasser und Filtern das Calcium komplexometrisch mit Titriplex III (Merck) titriert und das Jod gravimetrisch als AgJ bestimmt. Beide Bestimmungen stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß ein reines CaJ_2 vorlag. Vergleicht man dieses Analyseergebnis mit dem zu Beginn des Versuchs (nach der Entwässerung), so muß angenommen werden, daß sich der Gehalt von 1,5% CaO in der Ausgangsstanz während des Versuches durch den großen Jodüberschuß in CaJ_2 umgewandelt hat.

Beim PbJ_2 wurden die Trennrohrstücke zertrümmt und das PbJ_2 durch Abrauchen mit konzentrierter HNO_3 in Lösung gebracht. Nach Abfiltrieren von Diaphragma und Glassplittern und deren Differenzwägung

wurde das Blei dann als PbSO_4 gefällt. Die auf Bleijodid umgerechneten Bleiwerte entsprachen nicht den durch Differenzwägung ermittelten, sondern lagen etwa 2–10% höher. Dies ist auf Bleimetall- oder Bleioxydgehalt der Proben zurückzuföhren, nicht auf gelöstes Blei, denn nach den Messungen von CORBETT, WINBUSCH und ALBERS⁹ ist die Löslichkeit von Blei im Bleijodid bei der Temperatur des Trennrohres (600°C) nur 0,15 Mol-% und bei der Temperatur der Kathode (450°C) 0,024 Mol-%. Für die μ_+ -Berechnungen wurden die Bleiwerte der Differenzwägungen genommen.

Beim CdJ_2 wurde nach Auflösung der Proben in Wasser auf 500 ml im Meßkolben aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde mit 1/100 molarer Titriplex III-Lösung in schwach ammoniakalischer Lösung mit Indikator Puffertabletten auf Umschlag von rot noch grün titriert. (1 ml 1/100 molarer Titriplexlösung entspricht 1,124 mg Cd.) Die auf Cadmiumjodid umgerechneten chemisch bestimmten Cadmiumwerte stimmten mit den durch Differenzwägung ermittelten Einwaagen überein, obwohl bei 580°C ca. 10 Mol-Proz. Cd-Metall in CdJ_2 löslich sind¹⁰. Offenbar wandert gelöstes Cd wie in CdCl_2 kathodenwärts¹¹ und kann deshalb beim Trennversuch nicht ins Trennrohr eindringen.

b) Massenspektrometrische Analysen

Die Analysen wurden mit einem Atlas-Massenspektrometer (Typ IS) durchgeführt.

Die CaJ_2 -Proben wurden als völlig trockenes CaJ_2 in kleinen Kohletiegeln in der Ionquelle verdampft und thermisch ionisiert. Die Ca^+ -Ionenströme wurden gemessen.

Blei wurde als PbS und Cd als CdCl_2 in die Ionquelle eingebracht. Durch Elektronenstoßionisation erzeugte Pb^+ bzw. Cd^+ -Ionenströme wurden gemessen.

Ergebnisse

Zur Berechnung der Masseneffekte wurden in Gl. (2) die gemessenen Strom-Zeit-Integrale Q , die

Versuch Nr.	Salz	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Trennrohr-länge (mm)	Dauer (h)	Strom (mA)	Spannung (V)	Strom-Zeit-Integral (Ah)	Ergebnis – μ_+
1	CaJ_2	880	260	66	205	150	13,450	0,072
2	CaJ_2	880	260	65,5	235	168	15,361	0,077
3	PbJ_2	600	170	81	450	180	32,0	0,0753
4	PbJ_2	600	240	82	425	285	34,4	0,0708
5	CdJ_2	580	240	135	230	278	33,42	0,0762
6	CdJ_2	580	240	125	225	268	28,15	0,0745
7	CdJ_2	580	240	84	250	265	21,00	0,0786

Tab. 1. Versuchsdaten und Einzelergebnisse.

⁹ J. D. CORBETT, S. VON WINBUSCH u. F. C. ALBERS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3020 [1957].

¹⁰ L. E. TOPOL u. A. LANDIS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6291 [1960].

¹¹ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **15a**, 1100 [1960].

Salzgewichte der Proben G_j und die Isotopenhäufigkeitsverhältnisse i, V_j eingesetzt. Als Isotope 1 und 2 der Gln. (2) und (3) wurden bei Ca die Isotope 40 und 44, bei Pb die Isotope 208 und 206 und bei Cd die Isotope 114 und 110 gewählt. Für jede Probe waren alle Isotopenhäufigkeitsverhältnisse, die nicht ≤ 1 sind, gemessen worden, also bei Ca 42/40, 43/40, 44/40 und 48/40, bei Pb 204/208, 206/208 und 207/208, und bei Cd 110/114, 111/114, 112/114, 113/114 und 116/114. Diese Meßwerte wurden in den Nenner von (2) eingesetzt. Die Mittelwerte der in Tab. 1 verzeichneten Einzelergebnisse nebst geschätzten Fehlergrenzen sind

$$\text{CaJ}_2 \text{ (880 }^\circ\text{C}): \mu_+ = -0,0745 \pm 0,003,$$

$$\text{PbJ}_2 \text{ (600 }^\circ\text{C}): \mu_+ = -0,0731 \pm 0,005,$$

$$\text{CdJ}_2 \text{ (580 }^\circ\text{C}): \mu_+ = -0,0764 \pm 0,003.$$

Einen Überblick über die Analysenergebnisse an den 7 Versuchen gibt Abb. 3. Dabei sind auf der

Ordinate Trennfaktoren in bezug auf natürliches Gemisch angegeben, und auf der Abszisse auf Längen umgerechnete Salzmengen der Proben. Die Umrechnungsfaktoren (Salzgehalt eines normalen, mit Diaphragma und Salz gefüllten Trennrohrstückes von konstantem Durchmesser, dividiert durch seine Länge) sind in den Abbildungen angegeben. Die beigefügten Zeichnungen veranschaulichen die Situation der Proben in der Zelle. Wie ersichtlich, ist der Verlauf des Trennfaktors von Versuch zu Versuch recht unterschiedlich. Mögliche Gründe hierfür sind Verschiebung der Salzsäule während der Elektrolyse und beim Erstarren des Salzes, Salzdepots oberhalb der Anode und enge Stellen im Trennrohr durch Ablagerung von festen Stoffen oder Gasblasen. All das stört aber die Messung nicht, wenn nur kein angereichertes Salz in den Kathodenraum gelangt ist, und kein abgereichertes Salz aus dem Kathodenraum in den Bereich des angereicherten Salzes.

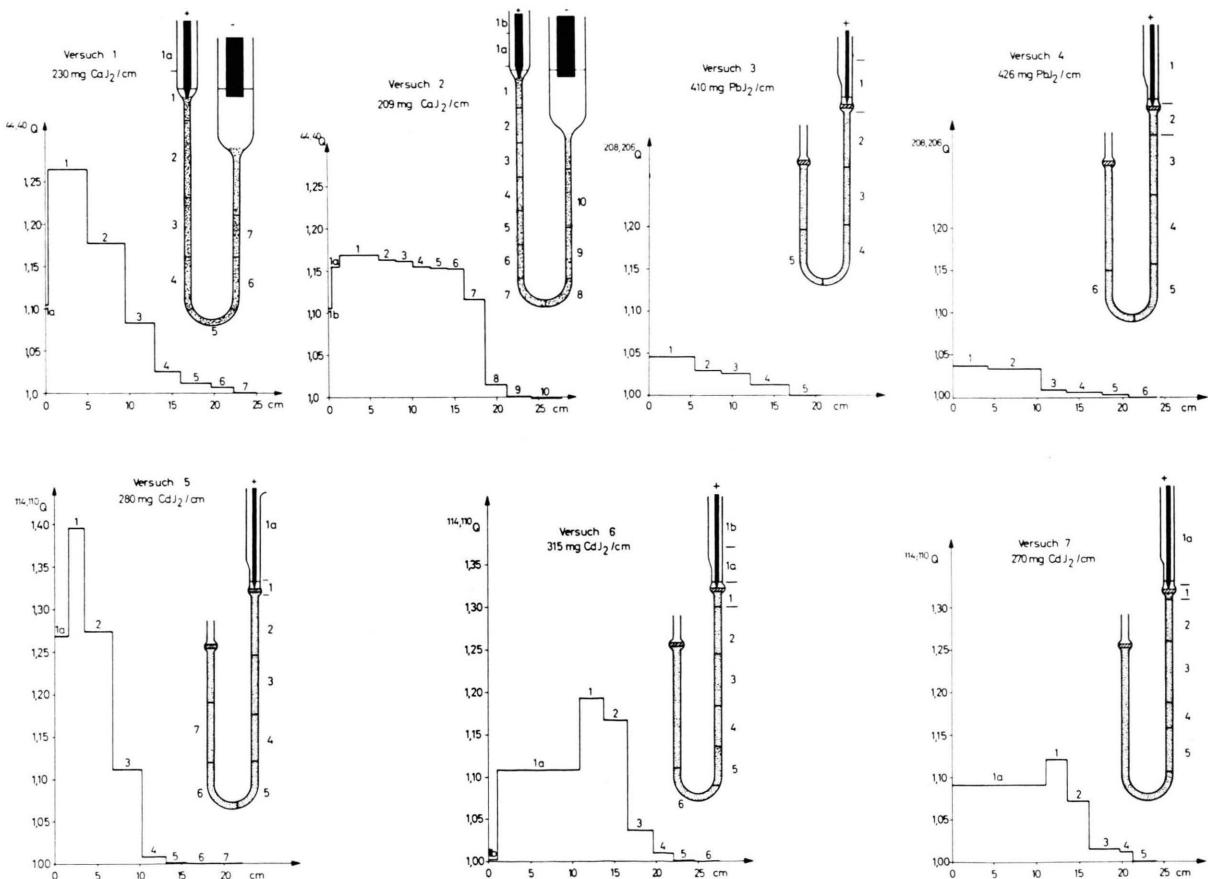


Abb. 3. Veranschaulichung des Analysenergebnisses der 7 Überführungsversuche.

Diskussion

Da die vorliegende Arbeit zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Masseneffekt und Gittertyp von 2–1-wertigen Halogeniden unternommen wurde, sind in Tab. 2 die Gittertypen verzeichnet, in denen die Halogenide der zweiseitigen Metalle, von denen Masseneffekte der Ionenwanderung bekannt sind, kristallisieren. In der Tabelle sind die Metalle und Halogene in der Reihenfolge ihrer Ionenradien, die in Å unter den Elementsymbolen angegeben sind, angeordnet, weil bekanntlich ein enger Zusammenhang zwischen Radienverhältnis und Gittertyp besteht. Oberhalb der ungefähr diagonal durch die Tabelle verlaufenden gebrochenen Linie liegen die Salze mit Koordinationsgitter, unterhalb diejenigen, welche Schichtengitter bilden.

	Mg 0,66	Zn 0,74	Cd 0,97	Ca 0,99	Sr 1,12	Pb 1,20	Ba 1,34
F 1,33	C4	C4	C1	C1	C1	C23 C1	C1
Cl 1,81	C19	C19 ¹²	C19	C35	C1	C23	C23
Br 1,95	C6	C19	C27 C19	C35	C53	C23	C23
J 2,16	C6	C6 C19	C6 C27	C6	¹³	C6 C19	C23

Tab. 2. Gittertypen von 2–1-wertigen Halogeniden nach den Strukturberichten Bd. I bis VII. Oberhalb der gebrochenen Linie Koordinationsgitter, unterhalb Schichtengitter.

Zum Vergleich zeigt Abb. 4 alle bekannten kationischen Masseneffekte der Ionenwanderung in 2–1-wertigen Halogeniden, und zwar in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kationen- zur Anionenmasse. (Die Meßtemperaturen in °C sind unter den Symbolen der Salze angegeben.) Man findet, daß die in der Einleitung ausgesprochene Erwartung erfüllt ist: Steiler Anstieg des Masseneffektes μ_+ beim Übergang von CaBr_2 zu CaJ_2 und von PbBr_2 zu PbJ_2 , dagegen ein schwächerer Anstieg beim Über-

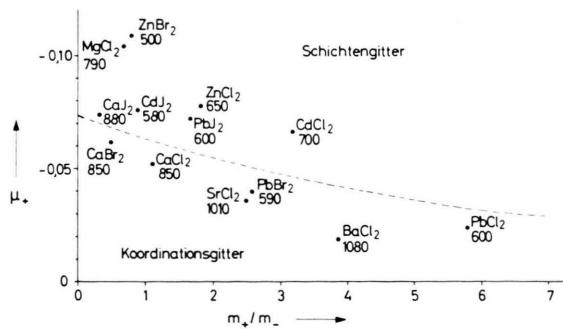


Abb. 4. Kationische Masseneffekte 2–1-wertiger Salze. Unter den Salzbezeichnungen Temperaturen in °C. Abszisse: Verhältnis der Kationen- und Anionenmasse. Salze über der gestrichelten Linie bilden im festen Zustand Schichtengitter (Ausnahme vielleicht ZnCl_2 ¹²), Salze darunter Koordinationsgitter.

gang von CdCl_2 zu CdJ_2 . Allerdings hätte man sowohl für die beiden Ca-Salze als auch für die beiden Cd-Salze einen größeren Unterschied vermutet. Bei dem Salzpaar CdCl_2 – CdJ_2 ist der Anstieg so gering, daß für den μ_+ -Wert von CdBr_2 , der entsprechend der Regel zwischen denen von CdCl_2 und CdJ_2 liegen sollte, sehr wenig Spielraum bleibt. Hier wäre eine Nachprüfung interessant. Alle diese Vergleiche werden dadurch etwas unsicher, daß die Masseneffekte temperaturabhängig sind. Die Meßtemperaturen liegen allerdings nicht sehr weit über den betreffenden Schmelzpunkten, die man als Temperaturen korrespondierender Zustände ansehen kann.

In Abb. 4 ist eine punktierte Linie eingezeichnet. Man darf vermuten, daß auch die Masseneffekte von noch nicht untersuchten 2–1-wertigen Halogeniden, die Schichtengitter bilden, oberhalb dieser Linie zu liegen kommen, und solche von Salzen, die Koordinationsgitter bilden, unterhalb.

Wir danken den Herren Glasbläsermeistern E. KASPER und P. GLEICHMANN, Herrn Glasbläser G. SCHMUCK und Herrn Chemiker G. JOSTEN für ihre Mitarbeit, und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für finanzielle Beihilfen.

¹² Vgl. dagegen B. BREHLER, Z. Krist. 115, 375 [1961].

¹³ Vgl. W. DÖLL u. W. KLEMM, Z. anorg. Chem. 241, 239 [1939].